

⑤1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 04 b, 35/00

H 01 c, 7/10

DEUTSCHES



PATENTAMT

⑤2

Deutsche Kl.:

80 b, 8/135

21 c, 54/05

1
33
4-5

⑩

⑪

Offenlegungsschrift 2 365 232

②1

Aktenzeichen: P 23 65 232.6

②2

Anmeldetag: 28. Dezember 1973

④3

Offenlegungstag: 4. Juli 1974

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum:

29. 12. 1972

29. 12. 1972

13. 4. 1973

15. 6. 1973

③3

Land:

Japan

③1

Aktenzeichen:

48-3610

48-3619

48-42488

48-68066

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung eines spannungsabhängigen Widerstands

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder:

Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Kadoma, Osaka (Japan)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Ruschke, H., Dr.-Ing.; Ruschke, O., Dipl.-Ing.;

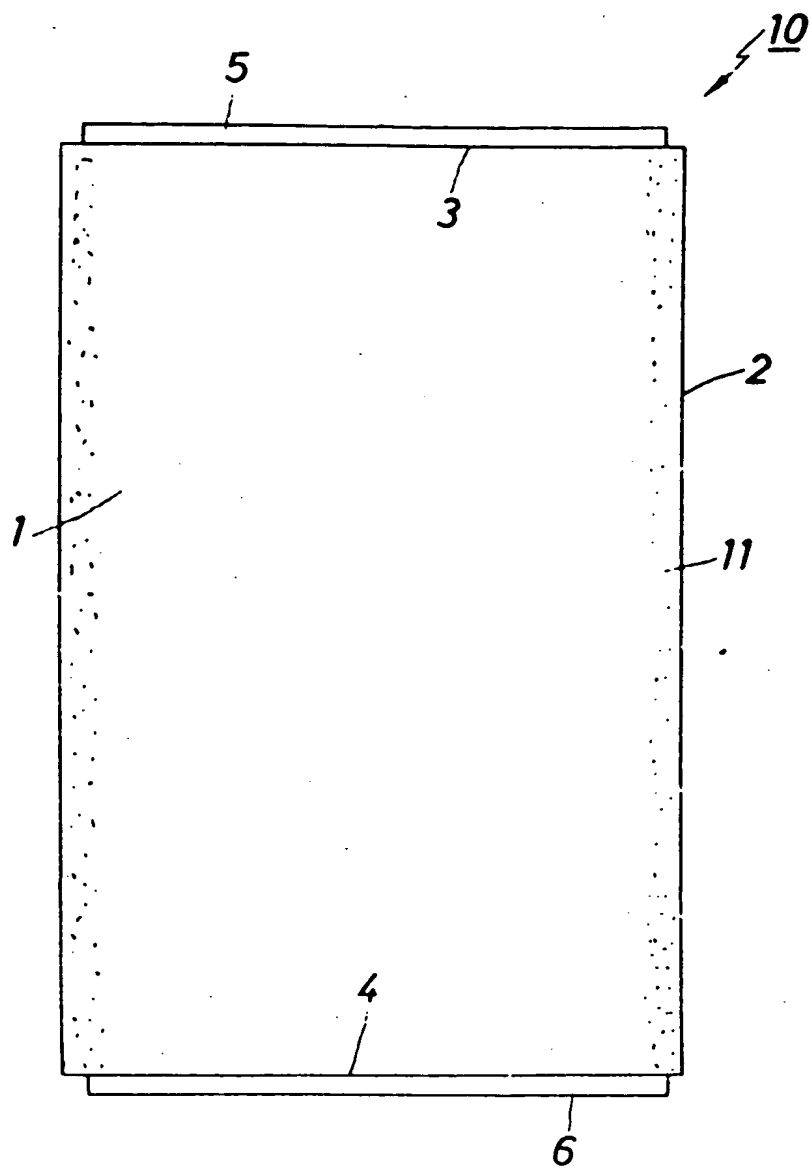
Ruschke, H.E., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 1000 Berlin und
8000 München

⑦2

Als Erfinder benannt:

Matsuoka, Michio; Hirakata; Itakura, Gen; Neyagawa; Iga, Atsushi;
Masuyama, Takeshi; Takatsuki; Osaka (Japan)

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt



80b 8-135 AT:28.12.73 OT: ~~27~~ 04.07.74

409827/1036

5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines spannungsabhängigen Widerstands mit einem gesinterten Zinkoxidkörper mit auf diesem selbst beruhenden spannungsabhängigen Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, daß man (1) einen geformten Körper aus einem Pulvergemisch herstellt, das Zinkoxid als Hauptbestandteil und Zusätze enthält, (2) eine Paste auf die Seitenflächen des geformten Körpers als Schicht aufträgt, die bezogen auf eine Zusammensetzung aus Festbestandteilen, mindestens ein Mitglied der aus mehr als 50 Mol-% Siliciumdioxid (SiO_2) und weniger als 50 Mol-% Wismutoxid (Bi_2O_3), aus der gleichen Zusammensetzung wie einer der besagten Zusätze, mehr als 30 Mol-% Antimonoxid (Sb_2O_3) und weniger als 70 Mol-% Wismutoxid (Bi_2O_3) sowie mehr als 50 Mol-% Indiumoxid (In_2O_3) und weniger als 50 Mol-% Wismutoxid (Bi_2O_3) bestehenden Gruppe enthält, (3) den beschichteten Körper sintert und (4) zwei Elektroden an den gegenüberliegenden Oberflächen des gesinterten Körpers anbringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Überzugspaste, bezogen auf eine Zusammensetzung aus Festbestandteilen, 70 bis 95 Mol-% Siliciumdioxid (SiO_2) und 30 bis 5 Mol-% Wismutoxid (Bi_2O_3) enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Überzugspaste, bezogen auf eine Zusammensetzung aus Festbestandteilen, 70 bis 95 Mol-% Antimonoxid (Sb_2O_3) und 30 bis 5 Mol-% Wismutoxid (Sb_2O_3) enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Überzugspaste, bezogen auf eine Zusammensetzung aus Festbestandteilen, 50 bis 95 Mol-% Siliciumdioxid (SiO_2), 2 bis 45 Gew.-% Antimonoxid (Sb_2O_3) und 2 bis 20 Mol-% Wismutoxid (Bi_2O_3) enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das besagte Pulvergemisch im wesentlichen aus 99,9 bis 80,0 Mol-% Zinkoxid (ZnO) als Hauptbestandteil sowie als Zusatz aus 0,05 bis 10,0 Mol-% Wismutoxid (Bi_2O_3) und insgesamt zu 0,05 bis 10,0 Mol-% aus mindestens einem Mitglied der aus Kobaltoxid (CoO), Manganoxid (MnO), Antimonoxid (Sb_2O_3), Bariumoxid (BaO), Strontiumoxid (SrO) und Bleioxid (PbO) bestehenden Gruppe besteht.
6. Spannungsabhängiger Widerstand mit einem gesinterten Zinkoxidkörper, dadurch gekennzeichnet, daß (1) die spannungsabhängigen Eigenschaften auf dem Körper selbst beruhen, (2) eine Abdeckschicht mit einer Dicke von mehr als $10\text{ }\mu\text{m}$ vorhanden ist, die in einem Bereich bis zu einer Tiefe von $3\text{ }\mu\text{m}$ von der Seitenfläche mehr als 70 Mol-% von mindestens einem Mitglied der aus Zinksilikat (Zn_2SiO_4) und Zinkantimonat ($\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$) bestehenden Gruppe enthält und (3) zwei Elektroden an den gegen-

überliegenden Oberflächen des Zinkoxidkörpers angebracht sind.

7. Spannungsabhängiger Widerstand nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der gesinterte Zinkoxidkörper im wesentlichen aus 99,9 bis 80,0 Mol-% Zinkoxid als Hauptbestandteil sowie als Zusatz aus 0,05 bis 10,0 Mol-% Wismutoxid (Bi_2O_3) und insgesamt zu 0,05 bis 10,0 Mol-% aus mindestens einem Mitglied der aus Kobaltoxid (CoO), Manganoxid (MnO), Antimonoxid (Sb_2O_3), Bariumoxid (BaO), Strontiumoxid (SrO) und Bleioxid (PbO) bestehenden Gruppe besteht.

Dr. Ve/La.

PATENTANWÄLTE
Dr.-Ing. H. J. R. RUSCHKE
Dipl.-Ing. G. L. RUSCHKE
Dipl.-Ing. HANS RUSCHKE
1 BERLIN 33
Augusta-Viktoria-Straße 65

- M 3360 -

Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., 1006 Kadoma, Osaka,
Japan

Verfahren zur Herstellung eines spannungsabhängigen Widerstands

Zusammenfassung:

Es handelt sich um ein Verfahren zur Herstellung eines spannungsabhängigen Widerstands, der einen gesinterten Zinkoxidkörper mit spannungsabhängigen Eigenschaften, die auf dem Körper selbst beruhen, enthält, nach dem man (1) einen geformten Körper aus einem Pulvergemisch herstellt, das Zinkoxid als Hauptbestandteil und Zusätze enthält, (2) eine Paste auf die Seitenflächen des geformten Körpers als Schicht aufträgt, die, bezogen auf eine Zusammensetzung aus Festbestandteilen, mindestens ein Mitglied der aus mehr als 50 Mol-% Siliciumdioxid (SiO_2) und weniger als 50 Mol-% Wismutoxid (Bi_2O_3), der gleichen Zusammensetzung wie einer der besagten Zusätze, mehr als 30 Mol-% Antimonoxid (Sb_2O_3) und weniger als 70 Mol-% Wismutoxid (Bi_2O_3), sowie mehr als 50 Mol-% Indiumoxid (In_2O_3) und weniger als 50 Mol-% Wismutoxid (Bi_2O_3) bestehenden Gruppe ent-

halt, (3) den beschriebenen Körper sintert und (4) zwei Elektroden an den gegenüberliegenden Oberflächen des gesinterten Körpers anbringt.

Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung eines spannungsabhängigen Widerstands, der auf dessen Masse zurückzuführen ist, und im spezielleren auf einen Varistor, der einen gesinterten Zinkoxidkörper mit einer Schicht mit hohem Widerstand auf der Seitenfläche des gesinterten Körpers enthält, wobei diese Schicht eine Zusammensetzung wie z.B. aus Siliciumdioxid, Antimonoxid oder Indiumoxid aufweist..

Zahlreiche spannungsabhängige Widerstände, wie z.B. Siliciumcarbidvaristoren, Selengleichrichter und Germanium- oder Silicium-p-n-flächengleichrichter, sind in großem Umfange zur Stabilisierung der Spannung oder des Stroms von elektrischen Stromkreisen verwendet worden. Die elektrischen Charakteristiken eines solchen spannungsabhängigen Widerstands werden durch die Gleichung

$$I = \left(\frac{V}{C}\right)^n$$

ausgedrückt, in der V die Spannung über dem Widerstand, I der durch den Widerstand fließende Strom, C eine Konstante ist, die der Spannung bei einem gegebenen Strom entspricht, und der Exponent n ein Zahlenwert größer als 1 ist. Der Wert für n wird nach der folgenden Formel berechnet:

$$n = \frac{\log_{10}(I_2/I_1)}{\log_{10}(V_2/V_1)}$$

in der V_1 und V_2 die Spannungen bei gegebenen Strömen I_1 und

l_2 sind. Der geeignete Wert für C hängt von der Art der Anwendung ab, für die der Widerstand vorgesehen ist. Es ist im allgemeinen vorteilhaft, wenn der Wert n so groß wie möglich ist, weil dieser Exponent das Ausmaß bestimmt, mit dem die Widerstände von den ohmschen Eigenschaften abweichen.

Spannungsabhängige Widerstände, die gesinterte Körper aus Zinkoxid mit Zusätzen oder ohne Zusatz und Silberfarbelektroden enthalten, die an den Widerständen angebracht sind, sind bereits beschrieben worden (US-Patentschrift 3 496 512). Die Nichtlinearität solcher spannungsabhängigen Widerstände ist auf die Grenzschicht zwischen dem gesinterten Körper aus Zinkoxid mit Zusätzen oder ohne Zusatz und die Silberfarbelektrode zurückzuführen und wird hauptsächlich durch Änderung der Zusammensetzungen des genannten gesinterten Körpers und der Silberfarbelektrode reguliert. Daher ist es nicht einfach, den C-Wert innerhalb eines großen Bereichs einzustellen, nachdem der gesinterte Körper hergestellt worden ist. In gleicher Weise ist es bei spannungsabhängigen Widerständen, die Germanium- oder Silicium-p-n-flächengleichrichter aufweisen, schwierig, den C-Wert innerhalb eines großen Bereichs zu regulieren, weil die Nichtlinearität dieser spannungsabhängigen Widerstände nicht auf der Masse selbst, sondern auf dem p-n-Übergang beruht. Andererseits weisen die Siliciumcarbidvaristoren eine Nichtlinearität auf, die auf den Kontakten unter den einzelnen Siliciumcarbidkörnern, die durch ein keramisches Bindemittel miteinander verbunden sind, d.h. auf der Masse selbst beruht, und der C-Wert wird durch Änderung einer Dimension in der

Richtung, in der der Strom durch die Varistoren fließt, reguliert. Die Siliciumcarbidvaristoren weisen jedoch einen relativ niedrigen n-Wert, der von 3 bis 6 reicht, auf und werden durch Brennen in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre, insbesondere um einen niedrigen C-Wert zu erhalten, hergestellt. In den US-Patentschriften 3 663 458, 3 669 058, 3 637 529, 3 632 528, 3 634 337 und 3 598 763 sind spannungsabhängige Widerstände beschrieben, die gesinterte Zinkoxidkörper und Zusätze, wie z.B. Wismutoxid, Uranoxid, Strontiumoxid, Bleioxid, Bariumoxid, Kobaltoxid und Manganoxid, enthalten. Die Nichtlinearität dieser spannungsabhängigen Widerstände beruht auf deren Masse und ist von der Grenzfläche zwischen den gesinterten Körpern und den Elektroden unabhängig. Daher ist es einfach, den C-Wert innerhalb eines großen Bereichs durch Änderung der Dicke des gesinterten Körpers selbst einzustellen. Solche spannungsabhängigen Widerstände vom Massetyp haben bessere Eigenschaften hinsichtlich des n-Werts, der Einschwingverlustleistung und der Wechselstromverlustleistung als SiC-Varistoren.

Ein Nachteil der spannungsabhängigen Zinkoxidwiderstände liegt in deren geringer Stabilität bei einem elektrischen Belastungstest in einer Umgebung mit hohem Feuchtigkeitsgehalt. Wenn Gleichstrom auf den gesinterten Zinkoxidkörper in sehr feuchter Umgebung einwirkt, zeigt der gesinterte Körper eine Abnahme in dem elektrischen Oberflächenwiderstand. Diese Abnahme bewirkt insbesondere eine Erhöhung des Verluststroms bei dem spannungsabhängigen Zinkoxidwiderstand vom Massetyp und führt

zu einer geringen nichtlinearen Eigenschaft. Die Beeinträchtigung der nichtlinearen Eigenschaft findet auch noch bei einer Belastung mit geringer Leistung statt, wie z.B. bei einer solchen unter 0,01 Watt in sehr feuchter Umgebung, wie z.B. bei einer relativen Feuchtigkeit von 90 % und 70°C. Daher ist es erforderlich, daß der gesinterte Körper vor äußerer Feuchtigkeit durch einen Schutzüberzug völlig gesichert wird.

Ein anderer Nachteil der oben genannten spannungsabhängigen Zinkoxidwiderstände liegt in ihrem geringen Widerstandsvermögen gegenüber Stromstößen. Wenn eine Stromwelle auf den gesinterten Zinkoxidkörper einwirkt, erleidet der gesinterte Körper entlang seiner Seitenfläche bei einer Impulsspannung über 500 V/mm einen Überschlag, und obwohl dabei keine Zerstörungen im Inneren des gesinterten Körpers auftreten, wird die Seitenfläche des gesinterten Körpers stark beschädigt. Aus diesem Grund hat ein solcher Widerstand ein geringes Widerstandsvermögen gegenüber Stromstößen, was besonders für dessen Verwendung in Blitzschutzanlagen von Nachteil ist.

Es ist auch ein spannungsabhängiger Widerstand bekannt, der einen gesinterten Körper enthält, der Zinkoxid und weitere Zusätze aufweist und durch einen hohen C-Wert, einen hohen n-Wert, eine große Temperaturbeständigkeit sowie eine Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit und elektrischer Belastung und durch ein hohes Widerstandsvermögen gegenüber Stromstößen ausgezeichnet ist (US-Patentschrift 3 760 313). Im spezielleren enthält der gesinterte Zinkoxidkörper nach der US-Patentschrift 3 760 313 Li-Ionen oder Na-Ionen, die in den gesinterten Körper von dessen

Seitenfläche bei einer Temperatur von 600 bis 1000°C diffundiert sind. Dieser Diffusionsprozess führt unter anderem zu einer Verkleinerung des n-Werts bei dem erhaltenen Widerstand bei einem Strombereich unter 10 μ A. Der kleine n-Wert in einem niedrigen Strombereich ist für eine Anwendung, bei der ein geringer Verluststrom erforderlich ist, ungeeignet.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines spannungsabhängigen Widerstands zur Verfügung zu stellen, der durch eine große Beständigkeit gegenüber Gleichstrombelastung in sehr feuchter Umgebung und eine große Widerstandsfähigkeit gegenüber Stromstößen ausgezeichnet ist.

Der Erfindung liegt außerdem die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines spannungsabhängigen Widerstands zur Verfügung zu stellen, der durch einen hohen n-Wert auch in einem niedrigen Strombereich und eine große Beständigkeit gegenüber Gleichstrombelastung in sehr feuchter Umgebung sowie eine große Widerstandsfähigkeit gegenüber Stromstößen ausgezeichnet ist.

Diese und weitere der Erfindung zugrunde liegenden Aufgaben sind aus der nachfolgenden Beschreibung in Verbindung mit der dazu hörenden Zeichnung ersichtlich, in der die einzige Figur einen Teilquerschnitt eines spannungsabhängigen Widerstands nach der Erfindung wiedergibt.

Bevor das nach der Erfindung vorgeschlagene Verfahren zur Herstellung des spannungsabhängigen Widerstands im einzelnen beschrieben wird, soll der Aufbau des Widerstands unter Bezug-

nahme auf die Zeichnung erläutert werden, in der die Ziffer 10 einen spannungsabhängigen Widerstand als Ganzen bezeichnet, der als wirksames Element einen gesinterten Körper 1 mit Oberflächen, bestehend aus der Seitenfläche 2 und den sich gegenüberliegenden Flächen 3 und 4, an denen ein Elektrodenpaar 5 und 6 angebracht ist, enthält. Der gesinterte Körper 1 wird nach einer nachfolgend beschriebenen Weise hergestellt und hat eine Schicht 11 mit hohem Widerstand an der besagten Seitenfläche 2 und besitzt irgendeine Form, wie z.B. eine kreisrunde, quadratische oder rechteckige Plattenform.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines spannungsabhängigen Widerstands vom Massetyp, der durch eine große Feuchtigkeitsbeständigkeit und eine große Stromstoßwiderstandsfähigkeit ausgezeichnet ist, ist dadurch gekennzeichnet, daß man (1) einen geformten Körper aus einem Pulvergemisch herstellt, das Zinkoxid als Hauptbestandteil und Zusätze enthält, (2) eine Paste auf die Seitenflächen des geformten Körpers als Schicht aufträgt, die, bezogen auf eine Zusammensetzung aus Festbestandteilen, mindestens ein Mitglied der aus mehr als 50 Mol-% Siliciumdioxid (SiO_2) und weniger als 50 Mol-% Wismutoxid (Bi_2O_3), der gleichen Zusammensetzung wie einer der besagten Zusätze, mehr als 30 Mol-% Antimonoxid (Sb_2O_3) und weniger als 70 Mol-% Wismutoxid (Bi_2O_3), sowie mehr als 50 Mol-% Indiumoxid (In_2O_3) und weniger als 50 Mol-% Wismutoxid (Bi_2O_3) bestehenden Gruppe enthält, (3) den beschichteten Körper sintert und (4) zwei Elektroden an den gegenüberliegenden Oberflächen des gesinterten Körpers anbringt.

Der besagte gesinterte Zinkoxidkörper mit durch sich selbst bedingten spannungsabhängigen Eigenschaften kann unter Verwendung einer in den US-Patentschriften 3 663 458, 3 669 058, 3 636 529, 3 632 528, 3 634 337 und 3 593 763 beschriebenen Zusammensetzung hergestellt werden. Unter zahlreichen Zusammensetzungen kann ein besseres Ergebnis mit einer Zusammensetzung erhalten werden, die im wesentlichen aus 80,0 bis 99,9 Mol-% Zinkoxid als Hauptbestandteil und als Zusatz aus 0,05 bis 10,0 Mol-% Wismutoxid (Bi_2O_3) und insgesamt 0,05 bis 10,0 Mol-% von wenigstens einem Mitglied der aus Kobaltoxid (CoO), Manganoxid (MnO), Antimonoxid (Sb_2O_3), Bariumoxid (BaO), Strontiumoxid (SrO) und Bleioxid (PbO) bestehenden Gruppe besteht.

Nach der Erfindung zeigt der erhaltene Widerstand ein ausgezeichnetes Widerstandsvermögen im Stromstoßtest, wenn die Überzugspaste, bezogen auf eine Zusammensetzung aus Festbestandteilen, 70 bis 95 Mol-% Siliciumdioxid (SiO_2) und 30 bis 5 Mol-% Wismutoxid (Bi_2O_3) enthält. Gleichfalls kann das Stromstoßwiderstandsvermögen sehr stark verbessert werden, wenn eine Überzugspaste verwendet wird, die, bezogen auf eine Zusammensetzung aus Festbestandteilen, 70 bis 95 Mol-% Antimonoxid (Sb_2O_3) und 30 bis 5 Mol-% Wismutoxid (Bi_2O_3) enthält.

Nach der Erfindung kann das Stromstoßwiderstandsvermögen noch weiter verbessert werden, wenn eine Überzugspaste verwendet wird, die, bezogen auf eine Zusammensetzung aus Festbestandteilen, 50 bis 95 Mol-% Siliciumdioxid (SiO_2), 2 bis 45 Gew.-% Antimonoxid (Sb_2O_3) und 2 bis 20 Mol-% Wismutoxid (Bi_2O_3) enthält.

Nach der Erfindung ist gefunden worden, daß die Gleichstromstabilität bei hoher Feuchtigkeit und das Stromatoßwiderstandsvermögen des erhaltenen Widerstands verbessert wird, wenn das besagte Pulvergemisch im wesentlichen aus 99,9 bis 80,0 Mol-% Zinkoxid (ZnO) als Hauptbestandteil sowie als Zusatz aus 0,05 bis 10 Mol-% Wismutoxid (Bi_2O_3) und insgesamt 0,05 bis 10,0 von mindestens einem Mitglied der aus Kobaltoxid (CoO), Manganoxid (MnO), Antimonoxid (Sb_2O_3), Bariumoxid (BaO), Strontiumoxid (SrO) und Bleioxid (PbO) bestehenden Gruppe besteht.

Der gesinterte Körper 1 kann nach auf dem Gebiet der Keramik an sich bekannten Verfahrensweisen hergestellt werden. Die Ausgangsmaterialien, enthaltend Zinkoxidpulver und Zusätze, wie z.B. Wismutoxid, Kobaltoxid, Manganoxid, Antimonoxid, Bariumoxid, Strontiumoxid, Bleioxid, Uranoxid und Zinnoxid, werden in einer Naßmühle unter Bildung eines homogenen Gemisches vermischt. Die Gemische werden getrocknet und in einer Form zu der gewünschten Gestalt unter Anwendung eines Drucks von 100 bis 1000 kg/cm^2 verpreßt. Wenn ein stabförmiger Widerstand gewünscht wird, kann das Aufschlammungsgemisch zu der gewünschten Form nach Extrusionsmethoden geformt und dann getrocknet werden. Die Gemische können bei einer Temperatur von 700 bis 1000°C vorkalziniert und dann gepulvert werden, so daß die nachfolgende Preßstufe leicht durchgeführt werden kann. Den

Gemischen können geeignete Bindemittel, wie z.B. Wasser, Polyvinylalkohol usw., zugemischt werden.

Nachdem die Gemische zu den gewünschten Formen geformt worden sind, werden die geformten Körper an den Seitenflächen mit einer Paste überzogen, die Pulver mit der gleichen Zusammensetzung wie der besagte Zusatz und eine Kombination von Wismutoxid mit Siliciumdioxid, Antimonoxid oder Indiumoxid enthält, und zwar unter Bildung einer Schicht mit hohem Widerstand an den Seitenflächen nach dem Sintern. Die Paste enthält, in Form eines Festbestandteils mindestens ein Mitglied aus der aus mehr als 50 Mol-% Siliciumdioxid (SiO_2) und weniger als 50 Mol-% Wismutoxid (Bi_2O_3), der gleichen Zusammensetzung wie einer der besagten Zusätze, mehr als 30 Mol-% Antimonoxid (Sb_2O_3) und weniger als 70 Mol-% Wismutoxid (Bi_2O_3), sowie mehr als 50 Mol-% Indiumoxid (In_2O_3) und weniger als 50 Mol-% Wismutoxid (Bi_2O_3) bestehenden Gruppe und als Bindemittel ein organisches Harz, wie z.B. Epoxy, Vinyl- und Phenolharz, in einem organischen Lösungsmittel, wie z.B. Butylacetat, Toluol oder dergleichen. Das besagte Siliciumdioxid, Wismutoxid, Antimonoxid und Indiumoxid kann durch eine Siliciumverbindung, Wismutverbindung, Antimonverbindung und Indiumverbindung ersetzt werden, wie z.B. durch das entsprechende Oxalat, Carbonat, Nitrat, Sulfat, Jodid, Fluorid oder Hydroxid, das jeweils bei der Sintertemperatur in

das entsprechende Oxid umgewandelt wird.

Die geformten Körper werden nach dem Beschichten mit der besagten Paste in Luft bei einer Temperatur von 1000 bis 1450°C 1 bis 5 Stunden lang gesintert und dann im Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Sintertemperatur wird im Hinblick auf den spezifischen elektrischen Widerstand, die Nichtlinearitätskonstanz und die Dicke der Schicht mit hohem Widerstand, die an der Seitenfläche des gesinterten Körpers gebildet worden ist, bestimmt. Außerdem kann der spezifische elektrische Widerstand durch Abschrecken mit Luft von der Sintertemperatur auf Raumtemperatur verringert werden. Der gesinterte Körper hat einen nichtohmschen Widerstand, der auf die Masse selbst zurückzuführen ist. Daher kann der C-Wert ohne Beeinträchtigung des n-Werts durch Änderung des Abstands zwischen den besagten gegenüberliegenden Oberflächen geändert werden. Je kürzer der Abstand ist, desto geringer ist der C-Wert. Die Überzugspaste bildet eine Schicht mit hohem Widerstand, welcher an der Seitenfläche des gesinterten Körpers verbessert ist, wie durch Messen der Widerstandsverteilung beim Querschnitt des gesinterten Körpers ermittelt wird. Die Schicht mit hohem Widerstand wird so eingestellt, daß sie eine Dicke über 10 μ m hat. Insbesondere wird sichergestellt durch Röntgenstrahlenanalyse des Querschnitts des gesinterten Körpers, daß die Paste, die die Kombination von Siliciumdioxid und Wismutoxid, oder Antimonoxid und Wismutoxid enthält, eine Schicht mit einer Dicke von mehr als 3 μ m bildet, und daß die besagte Schicht in einem Bereich bis zu einer Tiefe von 3 μ m von der Seitenfläche mehr als

70 Mol-% von mindestens Zinksilicat (Zn_2SiO_4) und/oder Zinkantimonat ($(\text{Zn}_7\text{Sb}_2)_{12}$) enthält.

Nach dem Sintern werden Elektroden an den gegenüberliegenden Flächen des gesinterten Körpers angebracht. Diese Elektroden können nach irgendeinem geeigneten Verfahren hergestellt werden, wie z.B. durch Erwärmen von Edelmetallfarbe, elektroloses oder elektrolytisches Platieren mit Ag, Cu, Ni, Sn usw., Aufdampfen von Vakuum von Al, Zn, Sn usw., Flamspritzen von Cu, Sn, Al, Zn usw., in Übereinstimmung mit bekannten Techniken.

Verbindungen können mit den Elektroden nach an sich üblicher Weise unter Verwendung eines üblichen Lötlmittels verbunden werden. Es ist bequem, leitfähigen Klebstoff mit einem Gehalt an Silberpulver und Harz in einem organischen Lösungsmittel zum Verbinden der Zuleitungen mit den Elektroden zu verwenden. Der spannungsabhängige Widerstand nach der Erfindung beeinflusst nicht den n-Wert, und zwar auch im geringen Strombereich, was auf die gemäß der Erfindung vorgesehene Abdeckung an der Seitenfläche des gesinterten Körpers beruht, und hat eine große Beständigkeit gegenüber der Temperatur, gegenüber Feuchtigkeit und beim Belastungsdauertest, der bei 70°C , einer relativen Feuchtigkeit von 90 % bei einer Beanspruchungsdauer von 500 Stunden durchgeführt wird. Der n-Wert und der G-Wert ändern sich nicht merklich nach dem Belastungsdauertest. Durch den Stromstoßtest, der durch zweimaliges Einwirken eines Stromstoßes von $3 \times 20/\mu\text{s}$ durchgeführt wird, wird nachgewiesen, daß der spannungsabhängige Widerstand nach der Erfindung eine

Stromstoßwiderstandsfähigkeit von mehr als 3000 A/cm^2 hat.

Beispiel 1

Die in der Tabelle 1 angegebenen Ausgangsmaterialien wurden 5 Stunden lang in einer Naßmühle vermahlen. Jedes Gemisch wurde getrocknet und in einer Form zu einer Scheibe mit einem Durchmesser von 40 mm und einer Dicke von 25 mm unter Anwendung eines Drucks von 340 kg/cm^2 verpreßt. Die verpreßten Körper wurden an der Seitenfläche mit Überzugpaste bedeckt, die die in der Tabelle 1 angegebenen festen Bestandteile enthielt, und getrocknet. Dann wurden die Körper 5 Stunden lang bei einer Temperatur von 1200°C in Luft gesintert und im Ofen abgekühlt. Die gesinterten Körper wurden zu der in der Tabelle 1 angegebenen Dicke durch Schleifen der gegenüberliegenden Flächen des Körpers mit Siliciumcarbidschleifmittel (mit einer Teilchengröße von 600 meshes) geschliffen. Die gegenüberliegenden Oberflächen der gesinterten Scheiben wurden mit einem spritzmetallisierten Film aus Aluminium nach an sich bekannter Verfahrensweise versehen. Die elektrischen Kennwerte der erhaltenen Widerstände werden in der Tabelle 1 angegeben. Es ist zu ersehen, daß sich der C-Wert im Verhältnis zu der Dicke des gesinterten Körpers ändert.

Scheibengröße: Durchmesser von 32 mm

Dicke der Schicht mit hohem Widerstand: $30 \mu\text{m}$

Tabelle 1

Zusammensetzung des gesinteren Körpers (Mol-%)	Festbestand- teile der Paste (Mol-%)	Dicke des gesinter- ten Kör- pers (mm)	C(V) (bei 1mA)	n (0,1-1mA)
ZnO (99,0) Bi ₂ O ₃ (0,5) CoO (0,5)	SiO ₂ (50) Bi ₂ O ₃ (50)	5	150	15
		10	302	14
		20	605	15
	SiO ₂ (90) Bi ₂ O ₃ (10)	5	153	15
		10	310	16
		20	605	16
	SiO ₂ (100) Bi ₂ O ₃ (0)	5	155	14
		10	310	15
		20	615	15
	Sb ₂ O ₃ (90) Bi ₂ O ₃ (10)	5	150	15
		10	300	15
		20	603	15
	In ₂ O ₃ (90) Bi ₂ O ₃ (10)	5	145	14
		10	300	14
		20	600	15
	SiO ₂ (72) Sb ₂ O ₃ (20) Bi ₂ O ₃ (8)	5	160	16
		10	315	16
		20	615	16
ZnO 97,5) Bi ₂ O ₃ (0,5) CoO (0,5) MnO (0,5) Sb ₂ O ₃ (1,0)	SiO ₂ (90) Bi ₂ O ₃ (10)	5	510	44
		10	1025	45
		20	2040	45
	Sb ₂ O ₃ (90) Bi ₂ O ₃ (10)	5	500	45
		10	1010	45
		20	2010	46
	In ₂ O ₃ (90) Bi ₂ O ₃ (10)	5	505	45
		10	1010	44
		20	2015	46
	SiO ₂ (72) Sb ₂ O ₃ (20) Bi ₂ O ₃ (8)	5	515	46
		10	1025	46
		20	2040	46

ZnO (99,0)	Sb ₂ O ₃ (20)	5	250	22
Bi ₂ O ₃ (0,5)	Bi ₂ O ₃ (10)	10	305	22
MnO (0,5)		20	1020	23
ZnO (99,0)	SiO ₂ (90)	5	240	8,2
Bi ₂ O ₃ (0,5)	Bi ₂ O ₃ (10)	10	400	8,4
Sb ₂ O ₃ (0,5)		20	185	8,4
ZnO (99,0)	In ₂ O ₃ (30)	5	200	10
Bi ₂ O ₃ (0,5)	Bi ₂ O ₃ (10)	10	410	10
BaO (0,5)		20	315	10
ZnO (99,0)	SiO ₂ (72)	5	205	11
Bi ₂ O ₃ (0,5)	Sb ₂ O ₃ (20)	10	400	11
SrO (0,5)	Bi ₂ O ₃ (5)	20	310	12

Beispiel 2

Die in der Tabelle 2 angegebenen Ausgangsmaterialien werden nach dem in dem Beispiel 1 beschriebenen Verfahren zu spannungsabhängigen Widerständen verarbeitet. Der Stromstoßtest wurde durch Einwirkenlassen eines 4×10^{-6} s-Impulses getestet, und die Stromwiderstandsfähigkeit wurde bestimmt. Der Feuchtigkeitstest wurde durch Kochen der Scheibe in reinem Wasser für 24 Stunden durchgeführt. Die elektrischen Kennwerte der erhaltenen Widerstände werden in der Tabelle 2 angegeben.

Scheibengröße: Durchmesser von 32 mm und Dicke von 20 mm

Sintern: 5 Stunden lang bei 1200°C

Dicke der Schicht mit hohem Widerstand: 30 µm

Tabelle 2

Zusammensetzung des gesinterten Körpers (Mol-%)	Festbestandteile der Paste (Mol-%)	Elektrische Kennwerte des erhaltenen Widerstands			
		C(V) (bei 1mA)	n 0,1-1mA	Strom- stoßwi- der- stands- fähig- keit (KA)	Siede- test AC (%)
ZnO (99,0) Bi ₂ O ₃ (0,5) CoO (0,5)	SiO ₂ (50) Bi ₂ O ₃ (50)	605	15	20	-5,0
	SiO ₂ (60) Bi ₂ O ₃ (40)	605	15	20	-4,7
	SiO ₂ (70) Bi ₂ O ₃ (30)	600	15	25	-4,7
	SiO ₂ (80) Bi ₂ O ₃ (20)	600	16	30	-3,8
	SiO ₂ (90) Bi ₂ O ₃ (10)	605	16	35	-2,9
	SiO ₂ (95) Bi ₂ O ₃ (5)	610	16	30	-3,2
	SiO ₂ (100) Bi ₂ O ₃ (0)	615	15	30	-3,5
	Sb ₂ O ₃ (30) Bi ₂ O ₃ (70)	600	14	20	-5,3
	Sb ₂ O ₃ (50) Bi ₂ O ₃ (50)	600	14	25	-4,5
	Sb ₂ O ₃ (70) Bi ₂ O ₃ (30)	600	15	25	-3,5
	Sb ₂ O ₃ (90) Bi ₂ O ₃ (10)	603	15	35	-2,7
	Sb ₂ O ₃ (95) Bi ₂ O ₃ (5)	605	15	30	-3,0
	Sb ₂ O ₃ (100) Bi ₂ O ₃ (0)	610	14	25	-3,3
	In ₂ O ₃ (50) Bi ₂ O ₃ (50)	595	14	20	-5,7
	In ₂ O ₃ (70) Bi ₂ O ₃ (30)	600	14	25	-4,3
	In ₂ O ₃ (90) Bi ₂ O ₃ (10)	600	15	35	-3,1
	In ₂ O ₃ (95) Bi ₂ O ₃ (5)	600	15	30	-3,4
	In ₂ O ₃ (100) Bi ₂ O ₃ (0)	610	14	30	-3,5
	SiO ₂ (50) Bi ₂ O ₃ (50)	1950	42	25	-5,5
	SiO ₂ (60) Bi ₂ O ₃ (40)	1980	42	30	-4,8
	SiO ₂ (70) Bi ₂ O ₃ (30)	2000	44	35	-3,9
	SiO ₂ (80) Bi ₂ O ₃ (20)	2100	44	40	-3,2
	SiO ₂ (90) Bi ₂ O ₃ (10)	2040	45	40	-1,5
	SiO ₂ (95) Bi ₂ O ₃ (5)	2040	45	35	-2,1
	SiO ₂ (100) Bi ₂ O ₃ (0)	2030	44	30	-2,3

SnO (97,5)	Sb ₂ O ₃ (30) Bi ₂ O ₃ (70)	1920	44	25	-5,1
Bi ₂ O ₃ (0,5)	Sb ₂ O ₃ (50) Bi ₂ O ₃ (50)	2000	44	30	-4,9
CoO (0,5)	Sb ₂ O ₃ (70) Bi ₂ O ₃ (30)	2000	45	35	-3,0
MnO (0,5)	Sb ₂ O ₃ (30) Bi ₂ O ₃ (10)	2010	46	40	-2,5
Sb ₂ O ₃ (1,0)	Sb ₂ O ₃ (95) Bi ₂ O ₃ (5)	2015	45	40	-3,1
	Sb ₂ O ₃ (100) Bi ₂ O ₃ (0)	2020	45	30	-3,5
	In ₂ O ₃ (50) Bi ₂ O ₃ (50)	1990	44	25	-5,3
	In ₂ O ₃ (70) Bi ₂ O ₃ (30)	2005	44	30	-4,9
	In ₂ O ₃ (30) Bi ₂ O ₃ (10)	2015	46	40	-3,1
	In ₂ O ₃ (95) Bi ₂ O ₃ (5)	2015	45	40	-3,4
	In ₂ O ₃ (100) Bi ₂ O ₃ (0)	2000	45	25	-3,4

	SiO ₂	Sb ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃				
ZnO (99,0) Bi ₂ O ₃ (0,5) CoO (0,5)	50	45	5	600	15	30	-4,4
	50	30	20	600	15	30	-4,8
	95	3	2	615	16	35	-3,2
	95	2	3	615	16	40	-3,4
	58	40	2	610	15	35	-3,0
	78	2	20	610	15	40	-2,5
	72	20	8	620	17	45	-1,7
ZnO (97,5) Bi ₂ O ₃ (0,5) CoO (0,5) MnO (0,5) Sb ₂ O ₃ (1,0)	50	45	5	2050	44	40	-3,4
	50	30	20	2065	45	45	-2,8
	95	3	2	2045	45	50	-2,7
	95	2	3	2075	46	50	-2,7
	58	40	2	2060	44	50	-2,0
	78	2	20	2080	46	55	-1,2
	72	20	8	2100	48	60	-0,5

Beispiel 3

Die in der Tabelle 3 angegebenen Ausgangsmaterialien wurden nach dem in dem Beispiel 1 beschriebenen Verfahren zu spannungsabhängigen Widerständen verarbeitet. Die Tests wurden dann nach

23

den gleichen Methoden wie in dem Beispiel 2 durchgeführt. Die elektrischen Kennwerte der erhaltenen Widerstände werden in der Tabelle 3 angegeben.

Scheibengröße: Durchmesser von 32 mm und Dicke von 20 mm

Sintern: 5 Stunden lang bei 1200°C

Dicke der Schicht mit hohem Widerstand: 30 µm

Tabelle 3

Zusammensetzung des gesinterten Körpers (Mol-%)			Festbestandteile der Paste (Mol-%)	Elektrische Eigenschaften des erhaltenen Widerstands			
				C(V) (bei 0,1 mA)	n 0,1-1 mA	Stromstoßwiderstandsfähigkeit (KA)	Siedetest ΔC(%)
ZnO	Bi ₂ O ₃	Weitere Zusätze					
99,90	0,05	CoC 0,05	SiO ₂ (90) Bi ₂ O ₃ (10)	350	10	15	-6,2
89,95	0,05	CoC 10		420	12	18	-6,2
89,95	10	CoC 0,05		420	13	20	-3,9
80,00	10	CoO		750	14	20	-4,0
99,0	0,5	CoC 0,5		605	16	35	-6,3
99,90	0,05	MnO 0,05	Sb ₂ O ₃ (90) Bi ₂ O ₃ (10)	500	13	15	-6,3
89,95	0,05	MnO 10		600	14	15	-5,9
89,95	10	MnO 0,05		900	18	25	-3,3
80,00	10	MnO 10		1250	17	25	-3,5
99,0	0,5	MnO 0,5		1000	23	35	-2,8
99,90	0,05	Sb ₂ O ₃ 0,05	In ₂ O ₃ (90) Bi ₂ O ₃ (10)	320	7,9	15	-7,0
89,95	0,05	Sb ₂ O ₃ 10		800	7,2	15	-5,5
89,95	10	Sb ₂ O ₃ 0,05		720	8,2	17	-3,9
80,00	10	Sb ₂ O ₃ 10		1300	8,6	18	-4,2
99,0	0,5	Sb ₂ O ₃ 0,5		990	8,4	25	-2,0

99,90	0,05	BaO	0,05	SiO_2 (90) Bi_2O_3 (10)	320	7,2	12	-5,3
89,95	0,05	BaO	10		470	8,0	15	-4,9
89,95	10	BaO	0,05		510	9,4	20	-2,9
80,00	10	BaO	10		1200	0,5	20	-3,4
99,0	0,5	BaO	0,5		815	10	25	-2,5
99,90	0,05	SrO	0,05	Sb_2O_3 (90) Bi_2O_3 (10)	300	9,2	12	-7,2
89,95	0,05	SrO	10		1150	8,1	14	-5,7
89,95	10	SrO	0,05		1200	11	17	-4,3
80,00	10	SrO	10		1400	11	18	-4,5
99,0	0,5	SrO	0,5		810	12	20	-3,3
98,5	0,5	CoO	0,5	SiO_2 (72) Sb_2O_3 (20) Bi_2O_3 (8)	850	27	45	-3,5
		MnO	0,5					
98,5	0,5	CoO	0,5		1700	40	50	-4,2
		Sb_2O_3	0,5					
98,5	0,5	CoO	0,5		1000	22	35	-4,5
		BaO	0,5					
98,5	0,5	CoO	0,5		950	25	40	-5,3
		SrO	0,5					
98,5	0,5	MnO	0,5		1800	40	50	-4,7
		Sb_2O_3	0,5					
98,5	0,5	MnO	0,5		1300	32	40	-3,8
		BaO	0,5					
98,5	0,5	MnO	0,5		1250	30	40	-3,8
		SrO	0,5					
98,5	0,5	Sb_2O_3	0,5		1300	20	30	-4,7
		BaO	0,5					
98,5	0,5	Sb_2O_3	0,5		1220	20	30	-5,2
		SrO	0,5					
98,5	0,5	BaO	0,5		750	17	25	-7,0
		SrO	0,5					

98,0	0,5	CoO 0,5 MnO 0,5 Sb ₂ O ₃ 0,5	SiO ₂ (72) Sb ₂ O ₃ (20) Bi ₂ O ₃ (8)	1800	40	50	-2,5
98,0	0,5	CoO 0,5 MnO 0,5 BaO 0,5		800	29	35	-2,5
98,0	0,5	CoO 0,5 MnO 0,5 SrO 0,5		770	26	35	-3,0
98,0	0,5	CoO 0,5 Sb ₂ O ₃ 0,5 BaO 0,5		1500	33	40	-2,7
98,0	0,5	CoO 0,5 Sb ₂ O ₃ 0,5 SrO 0,5		1450	31	35	-2,2
98,0	0,5	CoO 0,5 BaO 0,5 SrO 0,5		880	18	25	-3,3
98,0	0,5	MnO 0,5 Sb ₂ O ₃ 0,5 BaO 0,5		1650	35	40	-3,1
98,0	0,5	MnO 0,5 Sb ₂ O ₃ 0,5 SrO 0,5		1600	33	40	-2,4
98,0	0,5	MnO 0,5 BaO 0,5 SrO 0,5		1000	21	35	-2,5
98,0	0,5	Sb ₂ O ₃ 0,5 BaO 0,5 SrO 0,5		1050	18	30	-3,0

Beispiel 4

Das Herstellungsverfahren und die Testmethoden waren die gleichen wie in dem Beispiel 2. Es ist leicht zu erkennen, daß das

das Impuls- oder Stromstoßwiderstandsvermögen sich mit einer Zunahme der Dicke der Schicht mit hohem Widerstand erhöht und der Änderungsgrad, der durch den Siedetest bewirkt wird, mit einer Zunahme der Schicht mit hohem Widerstand abnimmt.

Scheitengröße: Durchmesser von 32 mm und Dicke von 20 mm

Sintern: 5 Stunden lang bei 1200°C

Tabelle 4

Zusammensetzung des gesinterten Körpers (Mol-%)	Festbestandteile der Paste (Mol-%)	Dicke der Schicht mit hohem Widerstand (μ)	Elektrische Kennwerte des erhaltenen Widerstands			
			C(V) (bei 1 mA)	n. 0,1- 1 mA	Stromstoßwiderstandsfähigkeit (KA)	Siedetest ΔC(%)
ZnO (99,0) Bi ₂ O ₃ (0,5) CoO (0,5)	SiO ₂ (90) Bi ₂ O ₃ (10)	10	600	16	30	-4,3
		30	605	16	35	-2,9
		100	605	16	40	-3,2
		300	615	16	50	-1,2
	Sb ₂ O ₃ (90) Bi ₂ O ₃ (10)	10	600	14	30	-4,2
		30	603	15	35	-2,7
		100	605	15	40	-2,2
		300	610	15	45	-1,7
	In ₂ O ₃ (90) Bi ₂ O ₃ (10)	10	590	15	25	-4,8
		30	600	15	35	-3,1
		100	605	15	40	-3,3
		300	610	16	45	-2,7
	SiO ₂ (72) Sb ₂ O ₃ (20) Bi ₂ O ₃ (8)	10	605	17	35	-3,3
		30	620	17	45	-1,7
		100	620	17	50	-1,2
		300	630	18	60	-1,0

	SiO_2 (90)	10	200	43	30	-2,1
		30	2040	45	40	-1,5
		100	2070	45	45	-1,1
		300	2100	46	45	-0,5
	Sb_2O_3 (90)	10	1950	43	30	-3,3
		30	2010	46	40	-2,5
		100	2030	46	40	-2,0
		300	2050	46	50	-1,6
ZnO (97,5) Bi_2O_3 (0,5) CoO (0,5) MnO (0,5) Sb_2O_3 (1,0)	In_2O_3 (90)	10	2000	44	30	-4,7
		30	2015	46	40	-3,1
		100	2050	46	55	-2,2
		300	2100	47	60	-1,8
	SiO_2 (72)	10	2050	46	50	-1,2
		30	2100	48	60	-0,5
		100	2120	50	70	-0,5
		300	2150	50	80	-0,4

Beispiel 5

Die in der Tabelle 5 angegebenen Ausgangsmaterialien wurden nach dem in dem Beispiel 1 beschriebenen Verfahren zu spannungsabhängigen Widerständen verarbeitet. Die verpreßten Körper wurden 5 Stunden lang bei einer Temperatur zwischen 1000 und 1450°C nach dem Abdecken der Seitenflächen durch die in der Tabelle 5 angegebene Überzugspaste gesintert. Die Testbedingungen waren die gleichen wie in dem Beispiel 2. Die elektrischen Kennwerte der erhaltenen Widerstände werden in der Tabelle 5 angegeben.

Seitenlänge: Durchmesser von 12 mm und Dicke von 20 mm

Druck der Sonde mit einer Widerstand: 30/μm

Tabelle 5

Zusammensetzung des gesinterten Körpers (Mol-%)	Festbestandteile der Paste (Vol-%)	Sinter-temp. (°C)	Elektrische Kennwerte der gesinterten Widerstände			
			0,1 V bei 1 mA	n 0,1 mA	Strom- festig- keits- vermögen	Strom- festig- keits- vermögen
ZnO (99,0) Bi ₂ O ₃ (0,5) CoO (0,5)	SiO ₂ (50) Bi ₂ O ₃ (50)	1000	1300	11	15	-9,5
		1100	650	14	17	-7,2
		1200	605	15	20	-5,0
		1300	420	13	18	-5,1
		1450	280	11	18	-5,3
	SiO ₂ (40) Bi ₂ O ₃ (10)	1000	1220	13	20	-7,7
		1100	370	14	25	-4,2
		1200	605	16	35	-2,9
		1300	450	16	35	-2,9
		1450	300	15	30	-3,5
	SiO ₂ (100) Bi ₂ O ₃ (0)	1000	1250	12	20	-7,0
		1100	900	14	25	-5,1
		1200	615	15	30	-3,5
		1300	470	14	23	-3,7
		1450	330	14	20	-4,0
	Sb ₂ O ₃ (30) Bi ₂ O ₃ (70)	1000	1200	11	15	-8,1
		1200	600	14	20	-5,3
		1450	300	13	18	-5,7
	Sb ₂ O ₃ (90) Bi ₂ O ₃ (10)	1000	1190	13	28	-4,1
		1200	603	15	35	-2,7
		1450	285	14	30	-3,3

	Sb_2O_3 (100)	1000	1220	12	20	-5,0
		1200	610	14	25	-3,5
		1450	310	13	20	-4,0
	Bi_2O_3 (0)	1000	1200	12	15	-7,5
		1200	595	14	20	-5,7
		1450	320	12	18	-6,0
	In_2O_3 (50)	1000	1230	13	25	-4,7
		1200	600	15	35	-3,1
		1450	295	15	25	-3,6
	Bi_2O_3 (10)	1000	1200	14	25	-5,1
		1200	610	14	30	-3,5
		1450	305	14	30	-4,0
	Sb_2O_3 (20)	1000	1250	14	35	-3,6
		1100	910	15	40	-2,1
		1200	620	17	45	-1,7
	Bi_2O_3 (8)	1300	430	16	40	-1,8
		1450	300	15	40	-2,3
ZnO (97,5) Bi_2O_3 (0,5) CoO (0,5) MnO (0,5) Sb_2O_3 (1,0)	SiO_2 (90)	1000	3800	38	30	-2,9
		1200	2040	45	40	-1,5
		1450	1200	42	35	-2,0
	Sb_2O_3 (90)	1000	3900	41	35	-3,5
		1200	2010	46	40	-2,5
		1450	1250	43	35	-2,7
	In_2O_3 (90)	1000	4000	42	35	-4,7
		1200	2015	46	40	-3,1
		1450	1300	40	40	-3,5
	SiO_2 (72)	1000	4050	40	40	-1,3
		1100	3200	44	550	-0,9
		1200	2100	48	60	-0,5
	Sb_2O_3 (20)	1300	1550	44	50	-1,1
		1450	1300	40	45	-1,5
	Bi_2O_3 (8)					

Beispiel 6

Die in der Tabelle 6 angegebenen Gemische wurden verpreßt und mit einer Überzugspaste bedeckt, die die gleichen Oxide wie die Zusätze in dem Körper enthielt. Die Körper wurden 5 Stunden lang in Luft gesintert. Die Testbedingungen waren die gleichen wie in dem Beispiel 2.

Die elektrischen Kennwerte der erhaltenen Widerstände werden in der Tabelle 6 angegeben. Die ausgezeichnete Impuls- oder Stromstoßwiderstandsfähigkeit und ein geringer Änderungsgrad wurden mit der Überzugspaste, die die gleichen Materialien wie die Zusätze in dem gesinterten Körper enthielten, erzielt.

Scheibengröße: Durchmesser von 32 mm und Dicke von 20 mm

Dicke der Schicht mit hohem Widerstand: 30, μ m

Tabelle 6

Zusammensetzung des gesinterten Körpers (Mol-%)			Festbestandteile der Paste (Mol-%)		Sinter-temp. ($^{\circ}$ C)	Elektrische Kennwerte des erhaltenen Widerstands			
ZnO	Bi ₂ O ₃	Weitere Zusätze				C.(V) (bei 1mA)	n 0,1-1mA	Stromstoßwiderstandsfähigkeit (KA)	Siedetest ΔC (%)
99,5	0,5	---	Bi ₂ O ₃	100	1200	4000	4,1	10	-7,5
99,5	--	CoO 0,5	CoO	100	1200	2200	3,9	10	-6,2
99,5	--	MnO 0,5	MnO	100	1200	2600	3,4	10	-5,3
99,5	--	Sb ₂ O ₃ 0,5	Sb ₂ O ₃	100	1200	3000	3,7	12	-6,2
99,5	--	BaO 0,5	BaO	100	1200	1600	9,0	15	-7,0
99,5	--	SrO 0,5	SrO	100	1200	1500	7,8	12	-8,3
99,5	--	UO ₂ 0,5	UO ₂	100	1200	2000	4,1	10	-7,9
99,5	--	PbO 0,5	PbO	100	1200	4000	4,3	12	-7,1

99,0	0,5	CoO 0,5	Bi ₂ O ₃ (50)	CoO (50)	1200	800	15	22	-3,5
99,0	0,5	MnO 0,5	Bi ₂ O ₃ (50)	MnO (50)	1200	1000	23	25	-3,7
99,0	0,5	Sb ₂ O ₃ 0,5	Bi ₂ O ₃ (50)	Sb ₂ O ₃ (50)	1200	985	8,3	18	-4,2
99,0	0,5	BaO 0,5	Bi ₂ O ₃ (50)	BaO (50)	1200	820	11	20	-3,3
99,0	0,5	SrO 0,5	Bi ₂ O ₃ (50)	SrO (50)	1200	800	12	20	-3,7
99,0	---	CoO 0,5	CoO 50		1200	4000	30	40	-5,0
		SnO 0,5	SrO 50						
99,0	---	MnO 0,5	MnO 50		1300	3500	30	35	-4,7
		BaO 0,5	BaO 50						
99,0	---	BaO 0,5	BaO 50		1100	2000	20	30	-3,3
		SrO 0,5	SrO 50						
98,0	1,0	CoO 0,5	Bi ₂ O ₃ 50		1200	1800	15	25	-2,7
		MnO 0,5	CoO 25						
			MnO 25						
98,0	1,0	BaO 0,5	Bi ₂ O ₃ 50		1200	1650	14	20	-3,5
		SrO 0,5	BaO 25						
			SrO 25						
97,5	0,5	CoO 0,5	Bi ₂ O ₃ 20		1200	2000	46	55	-1,7
		MnO 0,5	CoO 20						
			MnO 20						
		Sb ₂ O ₃ 1,0	Sb ₂ O ₃ 60						
97,0	0,5	CoO 0,5	Bi ₂ O ₃ 10		1200	2600	50	60	-0,5
		MnO 0,5	CoO 10						
		Sb ₂ O ₃ 1,0	MnO 10						
		SnO ₂ 0,5	Sb ₂ O ₃ 40						
			SnO ₂ 30						
97,0	0,5	CoO 0,5	Bi ₂ O ₃ 10		1200	2800	50	60	-0,5
		MnO 0,5	CoO 10						
		Sb ₂ O ₃ 1,0	MnO 10						
		Cr ₂ O ₃ 0,5	Sb ₂ O ₃ 60						
			Cr ₂ O ₃ 10						

96,5	0,5	CoO 0,5 MnO 0,5 Sb ₂ O ₃ 1,0 Cr ₂ O ₃ 0,5 SiO ₂ 0,5	Bi ₂ O ₃ 10 CoO 5 MnO 5 Sb ₂ O ₃ 25 Cr ₂ O ₃ 5 SrO ₂ 50	1200	4400	55	70	-0,3
94,0	0,5	CoO 0,5 MnO 0,5 Sb ₂ O ₃ 1,0 Cr ₂ O ₃ 0,5 SiO ₂ 2,0 NiO 1,0	Bi ₂ O ₃ 5 CoO 5 MnO 5 Sb ₂ O ₃ 20 Cr ₂ O ₃ 3 SiO ₂ 60 NiO 2	1200	5600	60	70	-0,3
98,0	0,5	CoO 0,5 MnO 0,5 Sb ₂ O ₃ 0,5	Bi ₂ O ₃ 25 CoO 25 MnO 25 Sb ₂ O ₃ 25	1000	3800	35	35	-1,2
				1200	1800	40	50	-0,8
				1450	850	41	40	-1,3

Patentansprüche